

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-238733

(43)Date of publication of application : 17.09.1996

(51)Int.Cl.

B32B 27/32
B29C 55/12
B32B 27/00
// C08F 4/642
C08L 23/10
C08L 23/20
B29K 23:00
B29L 9:00

(21)Application number : 07-047471

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 07.03.1995

(72)Inventor : TANAKA YASUO
SUGI MASAHIRO
KAGAMI MAMORU

(54) POLYPROPYLENE COMPOSITE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polypropylene composite film which has an excellent heat sealability such as low-temperature heat sealability and heat sealing strength and excellent slipping properties and blocking resistance.

CONSTITUTION: A polypropylene composite film comprises [I] a crystalline polypropylene layer, and [II] a polypropylene composition layer, wherein the composition [II] contains (A) crystalline polypropylene and (B) propylene-1-butene random copolymer of 10 to less than 50wt.%. The (B) copolymer contains (1) 1-butene constituent unit content of 5 to 50mol%, (2) critical viscosity of 0.1 to 5dl/g, (3) 3 or less of Mw/Mn, (4) B value of 1.0 to 1.5. Further, more preferably (1) 1-butene content and a melting point (60 to 140° C) and (1) and the crystallizability satisfy the specific relation formula. The copolymer (B) is manufactured by using a specific metallocene catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3491850

[Date of registration] 14.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection] 2003-13685[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection] 17.07.2003

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-238733

(43)公開日 平成8年(1996)9月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/32			B 3 2 B 27/32	E
B 2 9 C 55/12		7639-4F	B 2 9 C 55/12	
B 3 2 B 27/00			B 3 2 B 27/00	H
// C 0 8 F 4/642	M F G		C 0 8 F 4/642	M F G
C 0 8 L 23/10	L C D		C 0 8 L 23/10	L C D

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-47471

(22)出願日 平成7年(1995)3月7日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 田 中 泰 夫

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 杉 正 浩

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 加々美 守

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 ポリプロピレン複合フィルム

(57)【要約】

【目的】 低湿ヒートシール性およびヒートシール強度などのヒートシール性に優れ、スリップ性および耐ブロッキング性にも優れたポリプロピレン複合フィルムを提供する。

【構成】 [I] 結晶性ポリプロピレン層と [II] ポリプロピレン組成物層とからなるポリプロピレン複合フィルムであって、該組成物 [II] は、(A) 結晶性ポリプロピレンと、(B) プロピレン・1-ブテンランダム共重合体；10重量%以上50重量%未満とからなる。該共重合体 (B) は、(1) 1-ブテン構成単位含量が5～50モル%、(2) 極限粘度が0.1～5dl/g、(3) Mw/Mnが3以下、(4) B値が1.0～1.5であり、加えて好ましくは1-ブテン含量(1)と融点(60～140℃)と、また(1)と結晶化度とは、特定の関係式を満たす。この共重合体 (B) は、特定のメタロセン触媒を用いて製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [I] 結晶性ポリプロピレン層と、

[II] この結晶性ポリプロピレン層 [I] の少なくとも片面上に積層されたポリプロピレン組成物層とからなり、該ポリプロピレン組成物 [II] は、

(A) プロピレンから導かれる単位を90モル%以上の量で含有する結晶性ポリプロピレン；50重量%以上90重量%未満と、

(B) 下記のプロピレン・1-ブテンランダム共重合体；10重量%以上50重量%未満とからなることを特徴とするポリプロピレン複合フィルム；該プロピレン・1-ブテンランダム共重合体 (B) は、(1) プロピレンから導かれる構成単位を50～95モル%の量で、1-ブテンから導かれる構成単位を5～50モル%の量で含有し、(2) 135℃、デカリン中で測定される極限粘度が0.1～5dl/gであり、(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求められる分子量分布 (M_w/M_n) が3以下であり、(4) 共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示すパラメータB値が1.0～1.5である。

【請求項2】 前記プロピレン・1-ブテンランダム共重合

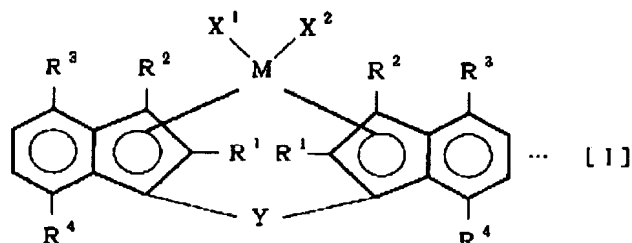
体 (B) は、前記(4) 共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示すパラメータB値が、1.0～1.3であり、かつさらに(5) 示差走査型熱量計によって測定される融点 T_m が60～140℃であり、かつ該融点 T_m と、1-ブテン構成単位含量M (モル%) との関係が、 $-2.6M + 130 \leq T_m \leq -2.3M + 155$ であり、(6) X線回折法により測定される結晶化度Cと、1-ブテン構成単位含量M (モル%) との関係が、 $C \geq -1.5M + 75$ であることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン複合フィルム。

【請求項3】 [I] 結晶性ポリプロピレン層は、未延伸であることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン複合フィルム。

【請求項4】 [I] 結晶性ポリプロピレン層は、二軸延伸されていることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン複合フィルム。

【請求項5】 前記プロピレン・1-ブテンランダム共重合体 (B) は、[A] 下記一般式 [I] で表される遷移金属化合物と、

【化1】



【式中、Mは周期律表第IVa、Va、VIa族の遷移金属であり、

R^1 および R^2 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、

R^3 は、炭素数3～20の2級または3級アルキル基または芳香族基であり、

R^4 は、水素原子または炭素数1～20のアルキル基であり、

X^1 および X^2 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、

Yは、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R^3)-$ 、 $-P(R^3)-$ 、 $-P(O)(R^3)-$ 、 $-B(R^3)-$ または $-Al(R^3)-$ である。(ただし R^3 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基である。))、

[B] 有機アルミニウムオキシ化合物[B-1]、および/または前記遷移金属化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物[B-2] と、

所望により [C] 有機アルミニウム化合物とを含むオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンと1-ブテンとを共重合させて得られることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン複合フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、低温ヒートシール性およびヒートシール強度などのヒートシール性に優れ、スリップ性および耐ブロッキング性にも優れたポリプロピレン複合フィルムに関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 結晶性ポリプロピレンは、引張強度、剛性、表面硬度、耐衝撃強度、耐寒性などの機械特性、光沢性、透明性などの光学特性、あるいは無毒性、無臭性などの食品衛生性などに優れており、特に食品包装の分野に広く利用されている。この結晶性ポリプロピレンフィルムは、ヒートシール温度まで加熱すると収縮

してしまい、このフィルム単層ではヒートシールすることが困難である。このため結晶性ポリプロピレンフィルムには、通常ヒートシール層が設けられており、このヒートシール層は、一般的に低密度ポリエチレン、プロピレン・エチレンランダム共重合体などのポリマーで形成されている。

【0003】ところでこのようなヒートシール層を形成するポリマーには、(1) 基材（結晶性ポリプロピレンフィルム）よりもかなり低温でヒートシールすることができ、(2) ヒートシール強度に優れていること、ヒートシール強度の経時変化が少ないこと、(3) 基材との密着性に優れていること、(4) 基材と同等あるいはそれ以上に透明性に優れていること、(5) 貯蔵時にブロッキングを生じないこと、(6) 製袋装置、充填包装治具に粘着しないこと、(7) 耐スクラッチ性に優れていることなどの性能が要求される。

【0004】しかしながら従来公知のヒートシール材料はこれら性能を全て満たしているとはいえず、たとえば上記の低密度ポリエチレンは低温でヒートシールすることはできるが、ヒートシール強度、基材との密着性および透明性に劣り、さらに包装治具などに粘着しやすいなどの問題点がある。

【0005】またプロピレン・エチレンランダム共重合体は、上記の性能(2)～(7)を満たしているが、(1)を満たしておらず、プロピレン・エチレンランダム共重合体をヒートシール層とするポリプロピレン複合フィルムは、ヒートシール温度巾が狭い。このためこの複合フィルムを自動包装機、自動製袋機などによりヒートシールする際には、ヒートシール温度を厳密に管理しなくてはならないという問題点がある。さらにプロピレン・エチレンランダム共重合体とエチレン・ α -オレフィン共重合体とのブレンド物をヒートシール材料として用いることも提案されているが、このブレンド物は、プロピレン・エチレンランダム共重合体に比べて低温ヒートシール性は改良されているが、透明性に劣っている。

【0006】ところで先に本出願人は、プロピレン含有率が55～85重量%であり、示差走査熱量計で測定される結晶融解熱量が20～80 J/gであるプロピレン・1-ブテンランダム共重合体は、透明性に優れ、かつ低温ヒートシール性も良好であって、ヒートシール材料として有用であることを見出した。そしてこのプロピレン・1-ブテンランダム共重合体とアイソタクティックポリプロピレンとからなり、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体を50重量%以上の量で含有する組成物をポリプロピレンフィルムのヒートシール層として用いることを提案した（特開昭54-114887号公報）。この組成物から形成されるヒートシール層は、低温ヒートシール性および耐ブロッキング性に優れているが、前記のプロピレン・エチレンランダム共重合体から形成されるヒートシール層に比べると耐ブロッキング性、耐スクラ

ッチ性がやや劣る。

【0007】またプロピレン・1-ブテン共重合体と、結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体とからなり、プロピレン・1-ブテン共重合体を10～40重量%の量で含有する組成物を、アイソタクティックポリプロピレンのヒートシール層とする複合フィルムもヒートシール性に優れた複合フィルムとして本出願人によって提案されている（特公昭61-42626号公報）。

【0008】しかしながらこのようなポリプロピレンフィルムは、より高速包装に適用しうような特性が望まれており、低温ヒートシール性の向上とともに優れたスリップ性、耐ブロッキング性が望まれている。

【0009】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、透明性、低温ヒートシール性に優れるとともに耐ブロッキング性および耐スクラッチ性などの機械的強度にも優れたポリプロピレン複合フィルムを提供することを目的としている。

【0010】

【発明の概要】本発明に係るポリプロピレン複合フィルムは、

【I】結晶性ポリプロピレン層と、

【II】この結晶性ポリプロピレン層【I】の少なくとも片面上に積層されたポリプロピレン組成物層とからなり、該ポリプロピレン組成物【II】は、

(A) プロピレンから導かれる単位を90モル%以上の量で含有する結晶性ポリプロピレン；50重量%以上90重量%未満と、

(B) 下記のプロピレン・1-ブテンランダム共重合体；10重量%以上50重量%未満とからなることを特徴としている。

【0011】該プロピレン・1-ブテンランダム共重合体

(B) は、(1) プロピレンから導かれる構成単位を50～95モル%の量で、1-ブテンから導かれる構成単位を5～50モル%の量で含有し、(2) 135℃、デカリン中で測定される極限粘度が0.1～5dl/gであり、(3)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）

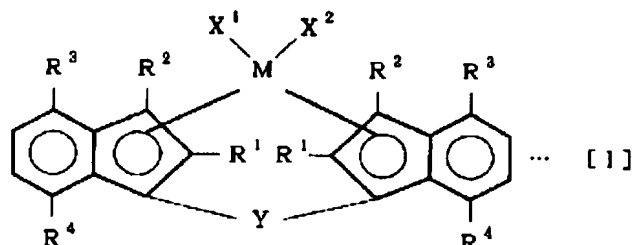
により求められる分子量分布（ M_w/M_n ）が3以下であり、(4) 共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示すパラメータB値が1.0～1.5である。

【0012】このプロピレン・1-ブテンランダム共重合体(B)は、前記(4)パラメータB値が、1.0～1.3であるとともに、これら特性(1)～(4)に加えて、(5)示差走査型熱量計によって測定される融点 T_m が60～140℃であり、かつ該融点 T_m と、1-ブテン構成単位含量M（モル%）との関係が、 $-2.6M + 130 \leq$

$T_m \leq -2.3M + 155$ であり、(6) X線回折法により測定される結晶化度Cと、1-ブテン構成単位含量M（モル%）との関係が、 $C \geq -1.5M + 75$ であることが好ましい。

【0013】上記の結晶性ポリプロピレン層【1】は、未延伸であっても二軸延伸されていてもよい。上記のようなプロピレン・1-ブテンランダム共重合体（B）は、

【A】下記一般式【1】で表される遷移金属化合物と、
【0014】
【化2】



【0015】〔式中、Mは周期律表第IVa、Va、VIa族の遷移金属であり、R¹ およびR² は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、R³ は、炭素数3～20の2級または3級アルキル基または芳香族基であり、R⁴ は、水素原子または炭素数1～20のアルキル基であり、X¹ およびX² は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、Yは、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR³-、-P(R³)-、-P(O)(R³)-、-BR³-または-AIR³-である。（ただしR³ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基である。）〕、〔B〕有機アルミニウムオキシ化合物〔B-1〕、および/または前記遷移金属化合物

〔A〕と反応してイオン対を形成する化合物〔B-2〕と、所望により〔C〕有機アルミニウム化合物とを含むオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンと1-ブテンとを共重合させることにより得られる。

【0016】

【発明の具体的な説明】本発明に係るポリプロピレン複合フィルムは、

〔I〕結晶性ポリプロピレン層と、

〔II〕この結晶性ポリプロピレン層〔I〕の少なくとも片面上に積層されたポリプロピレン組成物層とからなり、該ポリプロピレン組成物〔II〕は、（A）プロピレンから導かれる単位を90モル%以上の量で含有する結晶性ポリプロピレンと、（B）下記のプロピレン・1-ブテンランダム共重合体とからなる。

【0017】以下、各成分について具体的に説明する。

〔I〕結晶性ポリプロピレン

本発明に係るポリプロピレン複合フィルムの基材層は、結晶性ポリプロピレンで形成されている。

【0018】本発明では、結晶性ポリプロピレンとし

て、フィルム用ポリプロピレンとして従来公知のものを用いることができるが、アイソタクチック・インデックスI. I.（沸騰n-ヘプタン不溶成分）が、75%以上好ましくは75～99%のポリプロピレンを用いることが好ましい。

【0019】またこの結晶性ポリプロピレンの密度は、0.89～0.92 g/cm³、メルトインデックス（230℃）が0.1～1.0であることが望ましい。この結晶性ポリプロピレンとしては、通常ホモポリプロピレンが用いられ、本発明の目的を損なわない範囲で、プロピレン以外のオレフィンから導かれる単位を少量たとえば5モル%以下の量で含むプロピレンランダム共重合体を用いることもできる。このような他のオレフィンとしては、具体的に、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2～20のプロピレン以外のα-オレフィンが挙げられる。

【0020】本発明で用いられる結晶性ポリプロピレンは、従来公知の固体状チタン触媒成分あるいはメタロセン化合物触媒成分を用いて、公知の方法により製造することができる。

【0021】この結晶性ポリプロピレンには、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、抗ブロッキング剤、スリッパ剤、帯電防止剤などを添加して用いることができる。

（A）結晶性ポリプロピレン

本発明に係るポリプロピレン複合フィルムのヒートシール層に用いられるポリプロピレン組成物は、結晶性ポリプロピレン（A）と、後述するような特定のプロピレン・1-ブテンランダム共重合体（B）とから形成される。

【0022】このポリプロピレン組成物を形成する結晶性ポリプロピレン（A）としては、具体的に、上述したような基材層を形成する結晶性ポリプロピレン〔I〕と同様のものを挙げることができ、これらのうちプロピレンから導かれる単位を90モル%以上の量で含有するポリプロピレンが用いられる。

【0023】（B）プロピレン・1-ブテンランダム共重合体

本発明に係るポリプロピレン複合フィルムのヒートシー

ル層に用いられるポリプロピレン組成物は、特定のプロピレン・1-ブテンランダム共重合体(B)を含有している。

【0024】(1) 本発明で用いられるプロピレン・1-ブテンランダム共重合体は、プロピレンから導かれる単位を50~95モル%好ましくは55~93モル%より好ましくは60~90モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を5~50モル%好ましくは7~45モル%より好ましくは10~40モル%の量で含有している。

【0025】このプロピレン・1-ブテンランダム共重合体は、プロピレンおよび1-ブテン以外のオレフィンから導かれる構成単位を少量たとえば10モル%以下の量で含んでいてもよい。

【0026】(2) 極限粘度 $[\eta]$

本発明で用いられるプロピレン・1-ブテンランダム共重合体は、13.5℃、デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.1~5dl/g好ましくは0.5~4dl/gより好ましくは1~3dl/gである。

【0027】(3) 分子量分布

本発明で用いられるプロピレン・1-ブテンランダム共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーGPCにより求められる分子量分布(M_w/M_n)が3以下であり好ましくは2.5以下である。

【0028】(4) ランダム性

本発明で用いられるプロピレン・1-ブテンランダム共重合体は、共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示すパラメータB値が、1.0~1.5好ましくは1.0~1.3より好ましくは1.0~1.2である。

【0029】このパラメータB値はコールマン等(B. D. Coleman and T. G. Fox, J. Polym. Sci., A1, 3183(1963))により提案されており、以下のように定義される。

$$B = P_{12} / (2P_1 \cdot P_2)$$

ここで、 P_1 、 P_2 はそれぞれ第1モノマー、第2モノ

マー含量分率であり、 P_{12} は全二分子中連鎖中の(第1モノマー)-(第2モノマー)連鎖の割合である。

【0030】なおこのB値は1のときベルヌーイ統計に従い、 $B < 1$ のとき共重合体はブロック的であり、 $B > 1$ のとき交互的である。さらに本発明で用いられるプロピレン・1-ブテンランダム共重合体は、上記のような特性に加えて、

(5) 示差走査型熱量計によって測定される融点 T_m が60~140℃好ましくは80~130℃であることが望ましく、かつ該融点 T_m と、1-ブテン構成単位含量M(モル%)との関係が $-2.6M + 130 \leq T_m \leq -2.3M + 155$ であることが望ましい。

【0031】(6) X線回折法により測定される結晶化度Cと、1-ブテン構成単位含量M(モル%)との関係が $C \geq -1.5M + 75$ であることが望ましい。

【0032】プロピレン・1-ブテンランダム共重合体の結晶化度は、15~65%好ましくは20~60%であることが望ましい。また本発明で用いられるプロピレン・1-ブテンランダム共重合体は、 ^{13}C -NMRスペクトルから求められる全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位を0.05%以上の割合で含んでいてもよい。

【0033】重合時、プロピレンモノマーは、1,2-挿入(メチレン側が触媒と結合する)するが、稀に2,1-挿入することがある。2,1-挿入したモノマーは、ポリマー中で、位置不規則単位を形成する。

【0034】全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入の割合は、 ^{13}C -NMRを利用して、Polymer, 30(1989)1350を参考にして下記の式から求めることができる。

【0035】

【数1】

$$\begin{aligned} \text{2,1-挿入に基づく} & \quad \{0.51 \alpha \beta (\text{構造(iii)}, (v)) + 0.25 I \alpha \beta (\text{構造(iv)})\} \\ \text{位置不規則単位} & = \frac{\quad}{I \alpha \alpha + I \alpha \beta (\text{構造(iii)}, (v)) + 0.5(I \alpha \gamma + I \alpha \beta (\text{構造(iv)}) + I \alpha \delta)} \times 100 \\ \text{の割合} & \end{aligned}$$

【0036】ここでピークの命名は、Carmanらの方法(Rubber Chem. Technol., 44(1971), 781)に従った。また、 $I \alpha \beta$ などは、 $\alpha \beta$ ピークなどのピーク面積を示す。なおピークが重なることなどにより、 $I \alpha \beta$ などの面積が直接スペクトルより求めることが困難な場合は、対応する面積を有する炭素ピークで代用することができる。

【0037】また本発明で用いられるプロピレン・1-ブテンランダム共重合体は、プロピレンモノマーの1,3-挿入に基づく位置不規則単位が0.05%以下であってもよい。

【0038】プロピレンの1,3-挿入に基づく3連鎖量は、 $\beta \gamma$ ピーク(27.4ppm付近で共鳴)により求め

ることができる。本発明に係るポリプロピレン複合フィルムのヒートシール層を形成するポリプロピレン組成物は、上記のような特性を有するプロピレン・1-ブテンランダム共重合体(B)を含有しており、優れたヒートシール特性を発現する。なおこのプロピレン・1-ブテンランダム共重合体の特性たとえば上記(2)極限粘度 $[\eta]$ が5dl/gを超えると、成形性に劣り、ヒートシール層として望ましい厚み具体的に50 μm 以下の薄層を形成しにくくなり、一方0.1dl/g未満であると、ヒートシール強度に劣ることがある。

【0039】また上記特性(5)融点が、140℃を超えるとフィルムの適性ヒートシール温度が130℃以上と高くなってしまい、一方60℃未満であると低温ヒート

シール性は向上するが、耐スクラッチ性が低下するようになり、また貯蔵時にフィルムがブロッキングを生じて、実用が困難になってしまうことがある。

【0040】またプロピレン・1-ブテンランダム共重合体の結晶化度が15～65%であると、低温ヒートシール性に優れるとともに耐ブロッキング性にも優れたフィルムを得ることができて好ましい。この結晶化度が15%未満では、フィルムの耐スクラッチ性が不足し、ブロッキングを生じやすく、かつベタつきを生じてしまい、一方65%を超えると、低温ヒートシール性が充分に改善されない。

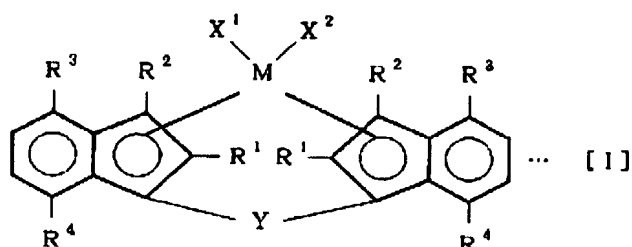
【0041】上記のような本発明で用いられるプロピレン・1-ブテンランダム共重合体は、【A】後述するよう

な特定の遷移金属化合物と、【B】有機アルミニウムオキシ化合物【B-1】、および／または前記遷移金属化合物【A】と反応してイオン対を形成する化合物【B-2】と、所望により【C】有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下にプロピレンと1-ブテンとを共重合させることにより得られる。

【0042】以下本発明で用いられるオレフィン重合用触媒について説明する。本発明で用いられるオレフィン重合触媒を形成する遷移金属化合物【A】（以下「成分【A】」と記載することがある。）は、下記一般式【1】で示される。

【0043】

【化3】



【0044】式中、Mは周期律表第IVa、Va、VIa族の遷移金属であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンであり、好ましくはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

【0045】置換基R¹およびR²

R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。具体的に、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、炭素数1～20の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ペンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられ、ハロゲン化炭化水素基としてはこれら炭化水素基がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0046】またメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシク

ロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルフェニルなどのケイ素置換アリール基などのケイ素含有置換基、ヒドロオキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などの酸素含有置換基、前記酸素化合物の酸素がイオウに置換したイオウ含有基、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などの窒素含有基、ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などのリン含有基が挙げられる。

【0047】R¹としては、これらのうちでも水素原子、メチル基、炭素数2～6の炭化水素基、芳香族基などが好ましく、特にメチル基、炭素数2～6の炭化水素基が好ましい。

【0048】R²としては、これらのうち水素原子、炭化水素基が好ましく、特に水素原子が好ましい。

置換基R³

R³は炭素数1～20の炭化水素基、そのハロゲン原

子、ケイ素含有基で置換された基であり、中でも炭素数 3～20 の 2 級または 3 級アルキル基または芳香族基であることが望ましい。

【0049】具体的には、2 級または 3 級アルキル基としては、i-プロピル、i-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、1,2-ジメチルプロピル、2,3-ジメチルブチル、is o-ペンチル、tert-ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、is o-ヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどが挙げられ、芳香族基としては、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ピフェニルなどのアリール基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、トリルメチルなどのアリールアルキル基などが挙げられ、これらは 2 重結合、3 重結合を含んでいてもよい。

【0050】これらの基は、 R^1 で示したようなハロゲン原子、ケイ素含有基などで置換されていてもよい。

置換基 R^4

R^4 は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基である。

【0051】アルキル基としては、具体的に、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの鎖状アルキル基および環状アルキル基が挙げられる。

【0052】これらの基は、 R^1 で示したようなハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよい。

X^1 および X^2

X^1 および X^2 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基である。

【0053】具体的に、ハロゲン原子、酸素含有基、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基は、前記 R^1 と同様である。イオウ含有基としては、前記 R^1 で示された基とともにさらに、メチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、p-トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルベンゼンスルホネート、p-クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネート、トリフルオロメタンスルフィネートなどスルフィ

ネート基が挙げられる。

【0054】 Y

Y は、炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1～20 の 2 価のハロゲン化炭化水素基、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N R^5-$ 、 $-P(R^5)-$ 、 $-P(O)(R^5)-$ 、 $-BR^5$ または $-A1R^5-$ (ただし R^5 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基) を示し、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などの炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基、クロロメチレンなどの上記炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ (n-プロピル) シリレン、ジ (i-プロピル) シリレン、ジ (シクロヘキシル) シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ (p-トリル) シリレン、ジ (p-クロロフェニル) シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリルなどのアルキルジシリル、アルキルアリールジシリル、アリールシリレン基などの 2 価のケイ素含有基、上記 2 価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した 2 価のゲルマニウム含有基、上記 2 価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した 2 価のスズ含有基置換基などであり、 R^5 は、前記 R^1 と同様のハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基である。

【0055】このうち 2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基であることが好ましく、さらに 2 価のケイ素含有基であることが好ましく、このうち特にアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレンであることが好ましい。

【0056】以下に上記一般式 [1] で表される遷移金属化合物を具体的に例示する。rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-エチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-n-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-n-ブチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-sec-ブチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-t-ブチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7

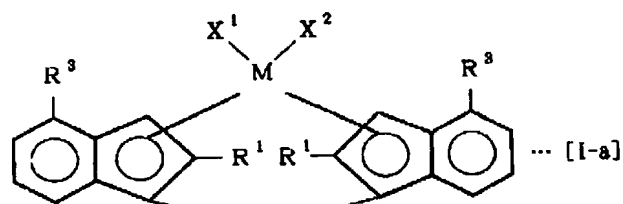
-ジメチル-4-n-ペンチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-n-ヘキシル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-シクロヘキシル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-フェニルエチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-フェニルジクロルメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-クロロメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-トリメチルシリレンメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (i-プロピル) シリレンビス (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (n-ブチル) シリレンビス (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (シクロヘキシル) シリレンビス (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレンビス (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレンビス (2,7-ジメチル-4-t-

ブチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンビス (2,7-ジメチル-4-t-ブチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンビス (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンビス (2,7-ジメチル-4-エチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレンビス (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレンビス (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-i-プロピル-7-エチル-1-インデニル) ジルコニウムジプロミド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) ジルコニウム-ビス (トリフルオロメタンスルホナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) ジルコニウム-ビス (p-フェニルスルフィナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリドなど。

【0057】本発明では、上記のような式 [1] で示される遷移金属化合物のうちでも、特に下記の式 [1-a] で示されるような遷移金属化合物が好ましく用いられる。

【0058】

【化4】



【0059】(式中、M、X¹、X²、R¹、R³、Y は式 [1] と同じであるが、好ましくは R¹ は水素原子、メチル基または芳香族基である。)

このような式 [1-a] で示される好ましい遷移金属化合物を以下に例示する。

【0060】rac-ジメチルシリレン-ビス (4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(α-ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(β-ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(1-アントラセニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(2-ア

ントラセニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(9-アントラセニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-フルオロフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-クロロフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(m-クロロフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(o-クロロフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-

ビス (2-メチル-4-(*o*, *p*-ジクロロフェニル) フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(*p*-ブromoフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(*p*-トリル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(*m*-トリル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(*o*-トリル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(*o*, *o'*-ジメチルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(*p*-エチルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(*p*-*i*-プロピルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(*p*-ベンジルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(*p*-ビフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(*m*-ビフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(*p*-トリメチルシリルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(*m*-トリメチルシリルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-フェニル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジエチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ-(*i*-プロピル) シリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ-(*n*-ブチル) シリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジシクロヘキシルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ(*p*-トリル) シリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジ(*p*-クロロフェニル) シリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルスタニレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジプロミド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メ

チル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジメチル、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムメチルクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムクロリド SO_2Me 、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムクロリド OSO_2Me 、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムモノクロリドモノ (トリフルオロメタンスルフォネート)、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジ (トリフルオロメタンスルフォネート)、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジ (*p*-トルエンスルフォネート)、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジ (メチルスルフォネート)、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジ (トリフルオロメタンスルフィネート)、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジ (トリフルオロアセテート)、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムモノクロリド (*n*-ブトキシド)、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジ (*n*-ブトキシド)、*rac*-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムモノクロリド (フェノキシド) など。

【0061】上記のうちでも R^1 がメチル基である化合物が特に好ましい。また上記の式【I-a】において、 R^1 は炭素数 2～6 の炭化水素基であり、 R^2 は炭素数 6～16 のアリール基である遷移金属化合物も好ましく用いられる。前記式【1】で示される化合物のうち、このような好ましい化合物を以下に例示する。

【0062】*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(β -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2-メチル-1-ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(5-アセナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-アントラセニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(*o*-メチルフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(*m*-メチルフ

(フェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (p-メチルフ
フェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-
ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,3-ジメチ
ルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,4-ジ
メチルフエニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリ
ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,
5-ジメチルフエニル) インデニル) } ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-
(2,4,6-トリメチルフエニル) インデニル) } ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-
エチル-4- (o-クロロフエニル) インデニル) } ジルコ
ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-
エチル-4- (m-クロロフエニル) インデニル) } ジルコ
ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-
エチル-4- (p-クロロフエニル) インデニル) } ジルコ
ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-
エチル-4- (2,3-ジクロロフエニル) インデニル) } ジ
ルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-
(2-エチル-4- (2,6-ジクロロフエニル) インデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレ
ン-ビス {1- (2-エチル-4- (3,5-ジクロロフエニル) イン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レン-ビス {1- (2-エチル-4- (2-ブロモフエニル) イン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レン-ビス {1- (2-エチル-4- (3-ブロモフエニル) イン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レン-ビス {1- (2-エチル-4- (4-ブロモフエニル) イン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レン-ビス {1- (2-エチル-4- (4-ビフェニリル) インデ
ニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレ
ン-ビス {1- (2-エチル-4- (4-トリメチルシールフエニ
ル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ
チルシリレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4-フエニルイン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (α -ナフトル) イン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (β -ナフトル) イン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (2-メチル-1-ナフト
ル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ
チルシリレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (5-アセナフ
タル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ
メチルシリレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (9-アント
ラセンル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、ra
c-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (9-フ
ェナンソリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリ
ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-プロピル-4-
フエニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-

ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*i*-ブチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*i*-ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*i*-ブチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*i*-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-ネオペンチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-ネオペンチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*n*-ヘキシル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*n*-ヘキシル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (4-ピフェリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2-*n*-プロピル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-*n*-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-*n*-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-*n*-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

【0063】本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属をチタニウム金属、ハフニウム金属、バナジウム金属、ニオブ金属、タンタル金属、クロム金属、モリブデン金属、タングステン金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0064】前記遷移金属化合物は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。上記のような本発明で用いられる遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288 (1985)、第63~67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0, 320, 762 号明細書および実施例に準じて製造することができる。

【0065】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する[B-1] 有機アルミニウムオキシ化合物（以下「成分[B-1]」）と記載することがある。）は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0066】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

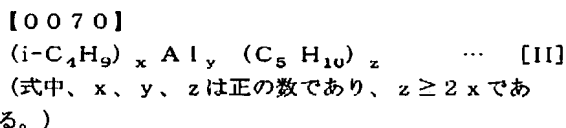
(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0067】なお、該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解あるいはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0068】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、ト

リ n -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ sec -ブチルアルミニウム、トリ $tert$ -ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0069】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。またアルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として、下記一般式で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。



上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。

【0071】アルミノキサンの溶液または懸濁液に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0072】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する[B-2]前記遷移金属化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物(以下「成分[B-2]」)と記載することがある。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、US-547718号公報などに記載されたル

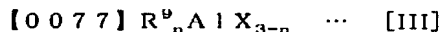
イス酸、イオン性化合物およびカルボラン化合物を挙げることができる。

【0073】ルイス酸としては、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、 $MgCl_2$ 、 Al_2O_3 、 $SiO_2-Al_2O_3$ などが例示できる。

【0074】イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ n -ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、 N,N -ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが例示できる。

【0075】カルボラン化合物としては、ドデカボラン、1-カルバウンデカボラン、ビス n -ブチルアンモニウム(1-カルベドデカ)ボレート、トリ n -ブチルアンモニウム(7,8-ジカルバウンデカ)ボレート、トリ n -ブチルアンモニウム(トリデカハイドライド-7-カルバウンデカ)ボレートなどが例示できる。

【0076】上記のような前記遷移金属化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物[B-2]は、2種以上混合して用いることができる。本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する[C]有機アルミニウム化合物(以下「成分[C]」)と記載することがある。)としては、例えば下記一般式[III]で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。



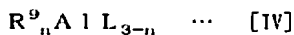
(式中、 R^n は炭素数1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、 n は1~3である。)

上記一般式[III]において、 R^n は炭素数1~12の炭化水素基例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0078】このような有機アルミニウム化合物[C]としては、具体的には以下のような化合物が挙げられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ(2-エチルヘキシル)アルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジ

アルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

【0079】また有機アルミニウム化合物[C]として、下記一般式[IV]で表される化合物を用いることもできる。



(式中、 R^9 は上記と同様であり、 L は $-OR^{10}$ 基、 $-OSiR^{11}_3$ 基、 $-OAlR^{12}_2$ 基、 $-NR^{13}_2$ 基、 $-SiR^{14}_3$ 基または $-N(R^{15})AlR^{16}_2$ 基であり、 n は1~2であり、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{16} はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^{13} は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリレン基などであり、 R^{14} および R^{15} はメチル基、エチル基などである。)

このような有機アルミニウム化合物のなかでは、 $R^7_n Al(OAlR^{10}_2)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Et_2AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$ などが好ましい。

【0080】上記一般式[III]および[IV]で表される有機アルミニウム化合物の中では、一般式 R^7_3Al で表される化合物が好ましく、特にRがイソアルキル基である化合物が好ましい。

【0081】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、成分[A]、成分[B-1]（または成分[B-2]）および所望により成分[C]を不活性炭化水素溶媒中またはオレフィン溶媒中で混合することにより調製することができる。

【0082】オレフィン重合用触媒の調製に用いられる不活性炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。

【0083】オレフィン重合用触媒を調製する際の各成分の混合順序は任意であるが、成分[B-1]または成分[B-2]と成分[A]とを混合するか、成分[B-1]と成分[C]とを混合し、次いで成分[A]を混合するか、成

分[A]と成分[B-1]（または成分[B-2]）とを混合し、次いで成分[C]を混合するか、あるいは、成分[A]と成分[C]とを混合し、次いで成分成分[B-1]（または成分[B-2]）を混合することが好ましい。

【0084】上記各成分を溶媒中で混合するに際しては、成分[A]の濃度は、約 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ モル/リットル好ましくは $10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/リットルであることが望ましい。

【0085】成分[B]として成分[B-1]が用いられるときには、成分[B-1]中のアルミニウムが、成分[A]中の遷移金属との原子比($Al/\text{遷移金属}$)が、通常10~10000好ましくは20~5000となるように、また成分[B-2]が用いられるときには、成分[A]と成分[B-2]とのモル比(成分[A]/成分[B-2])が、通常0.01~10好ましくは0.1~5となるように用いられる。

【0086】成分[C]は、成分[C]中のアルミニウム原子(Al_c)と成分[B-1]中のアルミニウム原子(Al_{B-1})との原子比(Al_c/Al_{B-1})が、通常0.02~20好ましくは0.2~10の量で必要に応じて用いることができる。

【0087】上記各成分は、重合器中で混合してもよいし、予め混合したものを重合器に添加してもよい。予め混合する際の混合温度は、通常 $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ 好ましくは $-20 \sim 120^\circ\text{C}$ であり、接触時間は1~1000分間、好ましくは5~600分間である。また、混合接触時には混合温度を変化させてもよい。

【0088】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、無機あるいは有機の、顆粒状ないしは微粒子状の固体である微粒子状担体に、上記成分[A]、成分[B]および成分[C]のうち少なくとも一種の成分が担持された固体状オレフィン重合用触媒であってもよい。

【0089】無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、たとえば SiO_2 、 Al_2O_3 などを例示することができる。有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの α -オレフィン、もしくはスチレンを主成分として生成される重合体または共重合体を例示することができる。

【0090】また本発明では、上記のようなオレフィン重合触媒を形成する各成分に、オレフィンを予備重合して用いることもできる。予備重合に用いられるオレフィンとしては、プロピレン、エチレン、1-ブテンなどが好ましいが、これらと他のオレフィンとの混合物であってもよい。

【0091】なお本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にもオレフィン重合に有用な他の成分、たとえば触媒成分としての水なども含むことができる。

【0092】本発明で用いられるプロピレン・1-ブテンランダム共重合体は、上記のオレフィン重合用触媒の存

在下にプロピレンと1-ブテンとを、最終的に前記の組成比になるように共重合させることによって製造することができる。

【0093】重合は懸濁重合、溶液重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法では上述した触媒調製の際に用いた不活性化炭化水素溶媒と同じものを用いることができ、プロピレンを溶媒として用いることもできる。

【0094】重合温度は、懸濁重合法を実施する際には、通常 $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 好ましくは $0\sim 90^{\circ}\text{C}$ であることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常 $0\sim 250^{\circ}\text{C}$ 好ましくは $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ であることが望ましく、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ 好ましくは $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ であることが望ましい。

【0095】また重合は、通常、常圧 $\sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ 好ましくは常圧 $\sim 50\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力下で行なわれる。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができ、さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うこともできる。

【0096】得られるプロピレン・1-ブテンランダム共重合体の分子量は、重合系に水を存在させるか、あるいは重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。

【0097】本発明では、上記のようなプロピレン・1-ブテンランダム共重合体は、不飽和カルボン酸またはその無水物による部分的または完全変性物であってもよい。このプロピレン・1-ブテンランダム共重合体の変性物は、オーバーラップ包装性、金属などとの接着性が優れている。

【0098】〔II〕ポリプロピレン組成物

本発明に係るポリプロピレン複合フィルムのヒートシール層を形成するポリプロピレン層は、上記のような

(A) 結晶性ポリプロピレンと、(B) プロピレン・1-ブテンランダム共重合体とからなり、結晶性ポリプロピレン(A)を50重量%以上90重量%未満の量で、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体(B)を10重量%以上50重量%未満の量で含有している。

【0099】このようなポリプロピレン組成物からは、透明性および低温ヒートシール性に優れ、耐ブロッキング性および耐スクラッチ性などの機械的強度にも優れたヒートシール層を有するポリプロピレン複合フィルムを形成することができる。

【0100】なおポリプロピレン組成物中の結晶性ポリプロピレン(A)の量が90重量%を超えると、フィルムの軟化温度は著しく上昇し、低温ヒートシール性が極度に低下し、一方50重量%未満であると、フィルムの耐ブロッキング性および耐スクラッチ性などが低下してしまうことがある。

【0101】上記のようなポリプロピレン組成物には、

耐熱安定剤、紫外線吸収剤、抗ブロッキング剤、スリッパ剤、帯電防止剤などを添加して用いることができる。

ポリプロピレン複合フィルム

本発明に係るポリプロピレン複合フィルムは、上記のような〔I〕結晶性ポリプロピレン層と、〔II〕ポリプロピレン組成物層とから形成されている。

【0102】このポリプロピレン組成物層〔II〕は、ヒートシール層であって、基材層である結晶性ポリプロピレン層〔I〕の片面あるいは両面に設けられている。本発明に係るポリプロピレン複合フィルムでは、結晶性ポリプロピレン〔I〕からなる基材層は、未延伸であっても、一軸または二軸延伸されていてもよい。またこの基材層〔I〕の片面あるいは両面は、公知の方法によりコロナ処理が施されていてもよい。

【0103】このような複合フィルムは、結晶性ポリオレフィン〔I〕とポリプロピレン組成物〔II〕とから、たとえば下記のようにして得られる。

(1) 結晶性ポリプロピレン〔I〕と、ポリプロピレン組成物〔II〕とを共押出しにより積層シートを形成する。

【0104】この積層シートを縦軸あるいは横軸方向に一軸延伸するか、あるいは縦軸、横軸方向に別々あるいは同時に延伸して二軸延伸してもよい。

(2) 結晶性ポリプロピレン〔I〕を溶融押出して得られたフィルム(基材層)上に、ポリプロピレン組成物〔II〕を溶融押出して積層する。

【0105】この積層シートを縦軸あるいは横軸方向に一軸延伸するか、あるいは縦軸、横軸方向に別々あるいは同時に延伸して二軸延伸してもよい。

(3) 結晶性ポリプロピレン〔I〕を溶融押出して、縦または横いずれかに一軸延伸した基材層を形成し、次いでこの一軸延伸された基材層上に、ポリプロピレン組成物〔II〕を溶融押出するかあるいは予め形成したポリプロピレン組成物〔II〕のフィルムを積層し、得られた積層シートを基材層の未延伸方向に延伸する。

【0106】(4) 結晶性ポリプロピレン〔I〕を溶融押出して、縦軸、横軸別々あるいは同時に二軸延伸した基材層を形成し、この二軸延伸された基材層上に、ポリプロピレン組成物〔II〕を溶融押出するかあるいは予め形成したポリプロピレン組成物〔II〕のフィルムを積層する。

【0107】(5) 結晶性ポリプロピレン〔I〕フィルムと、ポリプロピレン組成物〔II〕フィルムとを接着剤で貼合わせる。この積層シートを縦軸あるいは横軸方向に一軸延伸するか、あるいは縦軸、横軸方向に別々あるいは同時に延伸して二軸延伸してもよい。

【0108】本発明に係る複合フィルムにおいて、結晶性ポリプロピレン〔I〕層の厚みは、 $5\sim 200\mu\text{m}$ 好ましくは $10\sim 60\mu\text{m}$ 、ポリプロピレン組成物〔II〕層の厚みは、 $0.1\sim 50\mu\text{m}$ 好ましくは $0.5\sim 20\mu\text{m}$

mであることが望ましい。

【0109】本発明に係る複合フィルムにおいて、基材層である結晶性ポリプロピレン〔I〕が延伸される場合には、縦方向に3〜7倍好ましくは4〜6倍、横方向に3〜12倍好ましくは6〜10倍の倍率で延伸されることが望ましい。

【0110】

【発明の効果】上記のような本発明に係るポリプロピレン複合フィルムは、ヒートシール性に優れている。特に低温でもヒートシールすることが可能であり、広範な温度でヒートシールすることができるとともに、ヒートシール強度も優れている。さらにこのフィルムは、長期間保管した場合でも、そのヒートシール温度が経時変化せず、安定したヒートシールの作業が確保される。

【0111】また本発明に係るポリプロピレン複合フィルムは、透明性、耐スクラッチ性、耐ブロッキング性などにも優れており、高速包装することができる。このような本発明に係るポリプロピレン複合フィルムは、食品包装、充填包装、繊維包装などの用途に好適に用いられる。

【0112】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0113】〔プロピレン・1-ブテンランダム共重合体(B)の物性測定〕

(1) プロピレン含量、1-ブテン含量

^{13}C -NMRを利用して求めた。

【0114】(2) 極限粘度 $[\eta]$

135℃デカリン中で測定し、 dl/g で示した。

(3) 分子量分布(M_w/M_n)

分子量分布(M_w/M_n)は、ミリポア社製GPC-150Cを用い、以下のようにして測定した。

【0115】分離カラムは、TSK GNH HTであり、カラムサイズは直径27mm、長さ600mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相には α -ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500 μl とし、検出器として示差屈折計を用いた。

【0116】分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製標準ポリスチレンを用い、 $1000 < M_w < 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製標準ポリスチレンを用いた。

【0117】(4) B値

組成分布B値は、10mm ϕ の試料管中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロブタジエンに均一に溶解させた試料の ^{13}C -NMRのスペクトルを、通常、測定温度120℃、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、フィルター幅1500Hz、パルス繰り返し時間4.2sec、積算回数2000〜5

000回の測定条件の下で測定し、このスペクトルから P_E 、 P_O 、 P_{OG} を求めることにより算出した。

【0118】(5) 融点(T_m)

パーキンエルマー社製DSC-7型装置(示差走査型熱量計(DSC))を用いて測定した。

【0119】試料約5mgをアルミパンに詰めて200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した後、10℃/分で-40℃まで冷却し、-40℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

【0120】(6) 結晶化度

成形後少なくとも24時間経過した厚さ1.0mmのプレスシートのX線回折測定により求めた。

【0121】〔複合フィルムの物性測定〕

(1) 曇り度

ASTM D1003に準拠して測定した。

【0122】(2) 曇り度の経時変化

複合フィルムを3日間80℃に保持し、放冷した後、上記(1)と同様に曇り度を測定した。

【0123】(3) 光沢度

ASTM D523に準拠して測定した。

(4) スリップ性

ASTM D1894に準拠して測定した。

【0124】(5) ブロッキング性

ASTM D1893に準拠して測定した。

(6) ブロッキング性の経時変化

複合フィルムを1週間50℃に保持し、放冷した後、上記(5)と同様にブロッキング性を測定した。

【0125】(7) ヒートシール接着強度

複合フィルムのポリプロピレン組成物層〔II〕層間同士で重ね合わせ、表1に示す各温度において、2kg/cm²の圧力で1秒間、シールバーの幅5mmでヒートシールした後、放冷した。

【0126】各温度でヒートシールされたフィルムからそれぞれ15mm幅の試験片を切り取り、各試験片について、クロスヘッドスピード300mm/minでヒートシール部を剥離した際の剥離強度を測定した。

【0127】

【製造例1】

プロピレン・1-ブテンランダム共重合体〔I〕の製造
充分に窒素置換した2リットルのオートクレーブに、ヘキサンを900ml、1-ブテンを60g仕込み、トリイソブチルアルミニウムを1ミリモル加え、70℃に昇温した後、プロピレンを供給して全圧7kg/cm²Gにし、メチルアルミノキサン0.30ミリモル、rac-ジメチルシリレン-ビス(1-(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル))ジルコニウムジクロリドをZr原子に換算して0.001ミリモル加え、プロピレンを連続的に供給して全圧を7kg/cm²Gに保ちながら30分間重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収し、110℃で12時間減圧乾燥した。

【0128】ポリマー（プロピレン・1-ブテンランダム共重合体）が39.7g得られた。重合活性は79kg・ポリマー／ミリモルZr・hrであった。このポリマーは、1-ブテンから導かれる単位を24モル%含有していた。極限粘度 $[\eta]$ は1.63dl/g、融点は92℃であった。得られたポリマーについて測定した物性を表1に示す。

【0129】

【製造例2～3】製造例1において、ヘキサン量、1-ブテン量およびプロピレン量を変えた以外は、製造例1と同様にして表1に示すようなプロピレン・1-ブテンランダム共重合体を得た。

【0130】

【比較製造例4】充分に窒素置換した2リットルのオートクレーブに、ヘキサンを830ml、1-ブテンを100g仕込み、トリイソブチルアルミニウムを1ミリモル加え、70℃に昇温した後、プロピレンを供給して全圧7kg/cm²Gにし、トリエチルアルミニウム1ミリモル、及び塩化マグネシウムに担持されたチタン触媒をTi原子に換算して0.005ミリモル加え、プロピレンを連続的に供給して全圧を7kg/cm²Gに保ちながら30分間重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収し、110℃で12時間減圧乾燥した。

【0131】得られたポリマーは33.7gであり、重合活性は14kg・ポリマー／ミリモルZr・hrであった。このポリマーは、1-ブテンから導かれる単位を23モル%含有していた。極限粘度 $[\eta]$ は、1.91dl/g、融点は110℃であった。得られたポリマーについて測定した物性を表1に示す。

【0132】

【実施例1～2】アイソタクティックインデックス（I.I.）96%、メルトインデックス1.5のホモポリプロピレン〔I〕を、240℃でシート成形し、140℃で縦5倍に延伸した。

【0133】得られたシートを基材層としてこの片面上に、下記のようなポリプロピレン組成物〔II〕を積層した。アイソタクティックインデックス（I.I.）96%、メルトインデックス（230℃）6.5、融点140℃のランダムポリプロピレンペレット75重量%と、上記のように製造されたプロピレン・1-ブテンランダム共重合体（B）（PBR）ペレット25重量%と、これら合計100重量部に、アンチブロッキング剤0.1重量部およびスリップ剤0.16重量部を配合して、押出機で

熔融した後、上記の基材層上に200℃で押出して積層した。

【0134】次いで積層シートを、170℃で横10倍に延伸し、この延伸状態を実質的に保持しながら冷却した。上記のようにして、厚さ22μmのホモポリプロピレン〔I〕層（基材層）と、厚さ3μmのポリプロピレン組成物〔II〕層（ヒートシール層）とからなる二軸延伸複合フィルムを得た。結果を表1に示す。

【0135】

【比較例1】実施例1において、ポリプロピレン組成物を形成する際に、製造例1で得られたプロピレン・1-ブテンランダム共重合体（B）に代えて比較製造例4で得られたプロピレン・1-ブテンランダム共重合体を用いた以外は、実施例1と同様にして複合フィルムを得た。結果を表1に示す。

【0136】

【実施例3～5】アイソタクティックインデックス（I.I.）96%、メルトインデックス6.5のホモポリプロピレン〔I〕を熔融し、樹脂温度240℃で複合フィルム成形用ダイに供給した。

【0137】一方、別の押出機に、メルトインデックス（230℃）6.5、融点140℃のランダムポリプロピレンペレット75重量%と、上記で製造されたプロピレン・1-ブテンランダム共重合体（B）（PBR）ペレット25重量%と、これら合計100重量部に対して0.1重量部のアンチブロッキング剤および0.16のスリップ剤重量部とを配合して、押出機で熔融した後、得られたポリプロピレン組成物〔II〕を樹脂温度200℃で前記複合フィルム成形用ダイに供給した。

【0138】複合フィルム成形用ダイからホモポリプロピレン〔I〕とポリプロピレン組成物〔II〕とを同時に押出して積層することにより、厚さ45μmのホモポリプロピレン〔I〕層（基材層）と、厚さ5μmのポリプロピレン組成物〔II〕層（ヒートシール層）とからなる複合フィルムを得た。結果を表1（つづき）に示す。

【0139】

【比較例2】実施例3において、製造例1で得られたプロピレン・1-ブテンランダム共重合体（B）に代えて比較製造例4で得られたプロピレン・1-ブテンランダム共重合体を用いた以外は、実施例3と同様にして複合フィルムを得た。結果を表1（つづき）に示す。

【0140】

【表1】

表 1

		実施例 1	比較例 1	実施例 2
(B) PBR		製造例 1	比較製造例 4	製造例 2
(1) プロピレン含量 (モル%)	1-ブテン含量 (モル%)	7.6	7.7	8.1
		2.4	2.3	1.9
(2) 極限粘度 [η] (dl/g)		1.63	1.91	1.65
(3) Mw/Mn		2.05	3.40	2.10
(4) B 値		1.00	0.92	1.02
(5) Tm ($^{\circ}\text{C}$)		92	110	103
(6) 結晶化度 (%)		40	48	49
組成物	(A) ポリプロピレン (重量%)	75	75	75
	(B) PBR (重量%)	25	25	25
厚み	[I] 基材層 (μm)	22	22	22
	[II] ヒートシール層 (μm)	3	3	3
(1) 曇り度 (%)		1.7	1.5	1.9
(2) 曇り度の経時変化 (%)		1.4	1.2	1.6
(3) 光沢度 (%)		122	123	122
(4) スリップ性/静摩擦 /動摩擦		0.3 0.3	0.4 0.4	0.3 0.3
(5) ブロッキング性 (g/cm)		0.1	0.3	0.1
(6) ブロッキング性経時変化 (g/cm)		0.3	0.6	0.3
(7) ヒートシール接合強度 (g/15mm)				
100 $^{\circ}\text{C}$		40		
105 $^{\circ}\text{C}$		100	50	
110 $^{\circ}\text{C}$		400	140	
115 $^{\circ}\text{C}$		510	350	30
120 $^{\circ}\text{C}$		540	460	180
125 $^{\circ}\text{C}$		500	460	510
130 $^{\circ}\text{C}$		460	460	480
135 $^{\circ}\text{C}$			470	480
140 $^{\circ}\text{C}$			480	480
150 $^{\circ}\text{C}$				470

【0141】

【表 2】

表 1 (つづき)

	実施例 3	比較例 2	実施例 4	実施例 5
(B) PBR	製造例 1	比較製造例 4	製造例 2	製造例 3
(1) プロピレン含量 (モル%)	76	77	81	85
1-ブテン含量 (モル%)	24	23	19	15
(2) 衝風粘度 [η] (dl/g)	1.63	1.91	1.65	1.67
(3) Mw/Mn	2.05	3.40	2.10	2.18
(4) B値	1.00	0.92	1.02	1.03
(5) Tm (°C)	92	110	103	110
(6) 結晶化度 (%)	40	48	49	53
組成物 (A) ポリプロピレン (重量%)	75	75	75	75
(B) PBR (重量%)	25	25	25	25
厚み [I] 基材層 (μm)	45	45	45	45
[II] ヒートシール層 (μm)	5	5	5	5
(1) 曇り度 (%)	2.4	2.5	2.0	2.1
(2) 曇り度の経時変化 (%)	2.0	2.8	2.0	2.4
(3) 光沢度 (%)	111	115	117	115
(4) スリップ性/静摩擦 /動摩擦	0.2 0.2	0.3 0.2	0.3 0.2	0.2 0.2
(5) スリップ性/静摩擦 (経時変化) /動摩擦	0.2 1.0	0.3 1.5	0.2 0.3	0.3 0.3
(6) ブロッキング性 (g/cm)	0.2	0.3	0.2	0.3
(7) ブロッキング性経時変化 (g/cm)	1.0	1.5	0.3	0.3
(8) ヒートシール接着強度 (g/15mm)				
100°C	10	10	20	20
110°C	160	80	100	80
120°C	1900	1360	1130	900
130°C	2130	2380	2130	2100
140°C	2090	2370	2090	1900
150°C	2400	2520	2400	1890
160°C		2360		1980

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C08L 23/20

B29K 23:00

B29L 9:00

識別記号

LCZ

片内整理番号

FI

C08L 23/20

技術表示箇所

LCZ